

A6

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-114663

(43)Date of publication of application : 16.04.2002

(51)Int.Cl.

A61K 7/42

A61K 7/00

(21)Application number : 2000-346263

(71)Applicant : KANEBO LTD

(22)Date of filing : 14.11.2000

(72)Inventor : KURODA AKIHIRO

(30)Priority

Priority number : 2000234003

Priority date : 02.08.2000

Priority country : JP

(54) WATER-REPELLENT COSMETIC, AGENT FOR IMPARTING WATER- REPELLENCY TO COSMETIC, METHOD FOR IMPARTING WATER- REPELLENCY TO COSMETIC, AND METHOD FOR EVALUATING WATER-REPELLENCY AND WATER-RESISTANCE OF COSMETIC

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prepare a cosmetic characterized by excellent water-repellency and excellent durability, and further to obtain an agent for imparting the water- repellency, to provide a method for imparting the water-repellency to the cosmetic, and a method for evaluating the water-repellency and water-resistance of the cosmetic.

SOLUTION: This water-repellent cosmetic is characterized in that the cosmetic contains one or more kinds of compounds having the water-repellency and selected from an organopolysiloxane modified by both of a perfluoroalkyl and a polyoxyalkylene and having 3-8 HLB value, an organopolysiloxane modified by both of the perfluoroalkyl and glyceryl and having 3-8 HLB value, trimethylsiloxysilicic acid, dimethylsiloxymethyltrimethylsilicic acid and a perfluoroalkyl-modified dimethiconol.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-114663

(P2002-114663A)

(43) 公開日 平成14年4月16日 (2002. 4. 16)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
A 6 1 K 7/42		A 6 1 K 7/42	4 C 0 8 3
7/00		7/00	B
			C
			J

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2000-346263 (P2000-346263)	(71) 出願人	000000952 カネボウ株式会社 東京都墨田区墨田五丁目17番4号
(22) 出願日	平成12年11月14日 (2000. 11. 14)	(72) 発明者	黒田 章裕 神奈川県小田原市寿町5丁目3番28号 鐘 紡株式会社化粧品研究所内
(31) 優先権主張番号	特願2000-234003 (P2000-234003)	F ターム (参考)	4C083 AA112 AB211 AB212 AB241 AB242 AC102 AC122 AC342 AC442 AC911 AD152 AD161 AD162 AD172 BB46 CC19 DD23 EE17
(32) 優先日	平成12年8月2日 (2000. 8. 2)		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 滑水性化粧料、化粧料の滑水性付与剤および化粧料の滑水性付与方法ならびに化粧料の滑水性・耐水性評価方法

(57) 【要約】

【課題】 滑水性を有し、耐久性に優れることを特徴とする化粧料、滑水性付与剤および化粧料の滑水性付与方法ならびに化粧料の滑水性・耐水性評価方法を提供する。

【解決手段】 H L B 値が3～8の範囲にあるパーフルオロアルキル・ポリオキシアルキレン共変性オルガノポリシロキサン、H L B 値が3～8の範囲にあるパーフルオロアルキル・グリセリル共変性オルガノポリシロキサン、H L B 値が3～8の範囲にあるパーフルオロアルキル・ポリグリセリル共変性オルガノポリシロキサン、トリメチルシロキシケイ酸、ジメチルシロキシトリメチルシロキシケイ酸、パーフルオロアルキル変性ジメチコノールから選ばれる1種以上の滑水性を有する化合物を含むことを特徴とする滑水性化粧料。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 HLB 値が 3～8 の範囲にあるパーフルオロアルキル・ポリオキシアルキレン共変性オルガノポリシロキサン、HLB 値が 3～8 の範囲にあるパーフルオロアルキル・グリセリル共変性オルガノポリシロキサン、HLB 値が 3～8 の範囲にあるパーフルオロアルキル・ポリグリセリル共変性オルガノポリシロキサン、トリメチルシロキシケイ酸、ジメチルシロキシトリメチルシロキシケイ酸、パーフルオロアルキル変性ジメチコノールから選ばれる 1 種以上の滑水性を有する化合物を含むことを特徴とする滑水性化粧料。

【請求項 2】 パーフルオロアルキル変性ジメチコノール中のフッ素原子数の割合が、分子内のフッ素原子数と水素原子数の総和の 3% 以上であることを特徴とする請求項 1 に記載の滑水性化粧料。

【請求項 3】 パーフルオロアルキル基がトリフルオロプロピル基であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の滑水性化粧料。

【請求項 4】 請求項 1 に記載の化合物の総含有量が化粧料の質量に対して 0.3～3.0 質量%であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の滑水性化粧料。

【請求項 5】 HLB が 4.0～7.0 の範囲にあるパーフルオロアルキル・ポリオキシアルキレン共変性オルガノポリシロキサンを化粧料の質量に対して 0.3～3.0 質量%の範囲で含有していることを特徴とする請求項 1 または 3 に記載の滑水性化粧料。

【請求項 6】 HLB が 4.0～7.0 の範囲にあるパーフルオロアルキル・ポリオキシアルキレン共変性オルガノポリシロキサンを化粧料の質量に対して 0.7～1.5 質量%の範囲で含有していることを特徴とする請求項 1 または 3 に記載の滑水性化粧料。

【請求項 7】 有機系および／または無機系紫外線防衛成分をさらに含有することを特徴とする請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の滑水性化粧料。

【請求項 8】 無機系紫外線防衛剤が、撥水化処理微粒子酸化チタン、撥水化処理微粒子酸化亜鉛から選ばれることを特徴とする請求項 7 に記載の滑水性化粧料。

【請求項 9】 パール光沢を有する化合物をさらに含有することを特徴とする請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載の滑水性化粧料。

【請求項 10】 前記滑水性化粧料を平滑な板上に 1 mg/cm² の塗布量で塗布し 37℃ で 30 分間乾燥させた後、板上の塗膜を 40℃ の水に 10 分つけ、ついで板上の塗膜に流水を流した際に水滴が流れ落ちる状態の滑水性を示すことを特徴とする請求項 1～9 のいずれか 1 項に記載の滑水性化粧料。

【請求項 11】 前記滑水性化粧料を平滑な板上に 1 mg/cm² の塗布量で塗布し 50℃ で 1 時間乾燥させた後、板上の塗膜に 30℃ の温水を 4 分間流し、ついで板

上の塗膜を 50℃ にて 1 時間乾燥し、さらに塗膜表面を横方向に線分析した時に、高さ 0.2 μm 以上の凸部を、長さ 10 μm あたり平均して 3 個以上有することを特徴とする請求項 1～9 のいずれか 1 項に記載の滑水性化粧料。

【請求項 12】 HLB 値が 3～8 の範囲にあるパーフルオロアルキル・ポリオキシアルキレン共変性オルガノポリシロキサン、HLB 値が 3～8 の範囲にあるパーフルオロアルキル・グリセリル共変性オルガノポリシロキサン、HLB 値が 3～8 の範囲にあるパーフルオロアルキル・ポリグリセリル共変性オルガノポリシロキサン、トリメチルシロキシケイ酸、ジメチルシロキシトリメチルシロキシケイ酸、パーフルオロアルキル変性ジメチコノールから選ばれる 1 種以上の化合物からなることを特徴とする化粧料の滑水性付与剤。

【請求項 13】 請求項 12 記載の滑水性付与剤を配合することを特徴とする化粧料の滑水性付与方法。

【請求項 14】 化粧料を平滑な板上に塗布し乾燥させた後、板上の塗膜を水の中に一定時間浸漬し、ついで板上の塗膜に流水を流した際に水滴が流れ落ちる状態にて化粧料の滑水性または耐水性を評価することを特徴とする化粧料の滑水性・耐水性評価方法。

【請求項 15】 化粧料を平滑な板上に塗布し乾燥させた後、板上の塗膜に水を流し、ついで板上の塗膜を乾燥し、さらに塗膜表面を横方向に線分析し、塗膜表面の凸部の状態にて化粧料の滑水性または耐水性を評価することを特徴とする化粧料の滑水性・耐水性評価方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、滑水性を有し、化粧効果の耐久性に優れることを特徴とする滑水性化粧料、化粧料の滑水性付与剤および化粧料の滑水性付与方法ならびに化粧料の滑水性・耐水性評価方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、サンスクリーン剤の耐久性を向上させる目的で、撥水性のある化合物や撥水性のある顔料を製剤に配合するという技術が行われている。例えば、撥水性のある化合物としてパーフルオロポリエーテルなどのフッ素化合物やジメチルポリシロキサンなどのシリコン化合物、またはフッ素変性シリコン樹脂などが用いられてきた。また、撥水性のある顔料としては、シリコン処理や金属石鹸処理された微粒子酸化チタンなどが用いられてきた。これらの素材は水や汗に対して強い耐久性を有しており、これらの素材を配合した製剤にも撥水性などの素材の特性が受け継がれた。例えば、我々は特開平 9-12431 号公報にて撥水撥油性に富むフッ素変性シリコン樹脂を化粧料に配合することで耐久性に優れた化粧料が得られることを報告した。また、特開平 7-126126 号公報ではパーフルオロアルキル・ポリオキシアルキレン共変性オルガノポリシロキサ

ンとフッ素処理粉体を配合した化粧料が耐久性に優れていることが報告されている。これらの技術は「それぞれの素材が耐水性に富むこと＝製剤の耐久性が高まること」という構図に基づいて構築された技術である。

【0003】一方、近年サンスクリーン剤において、日焼け防止性能を向上させる試みが続いてきた。技術的には、前記の思想を継続したものであり、特開昭61-65808号公報、特開平6-135817号公報、特開平5-339125号公報などに見られるように耐久性に優れた素材をいかに配合するかという技術が中心であった。尚、これらの特許にはいずれも「耐久性を向上させる」、「持続性を向上させる」旨の記載が行なわれているのみである。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、我々はこうした耐久性を向上させる素材を配合した製品を長期にわたり実地試験してきた結果、耐久性が向上しているはずの製品であっても未だその性能は不十分であり、特に水浴時において予想外に耐久性に問題がでることを確認した。例えばSPF100クラスの製剤であっても、水につかると2～3時間程度しか紫外線防御機能が維持できない場合があった。そのため、従来の耐水性素材を組み合わせることで耐久性を向上させる技術だけでは限界が見えてきていた。特に、レジャーシーンにおいて、朝塗布した時に塗り直しをしなくても一日日焼けしないような耐久性を製剤に持たせるためには、新たな技術的アプローチが必要となっていた。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明人らは、これらの問題に鑑み、その対策方法を鋭意検討した。その結果、例えばサンスクリーン剤等に、滑水性（かつすいせい）という性能を新たに付与することで、より日焼けしにくいサンスクリーン剤等を得ることを可能とした。この機構について以下に説明する。水と空気の界面では、サンスクリーン剤の塗膜には水面に浮きあがろうとする力が生じる。これをサンスクリーン剤に配合してある樹脂成分などの効果補助剤が皮膚に繋ぎとめようとして働き、効果補助剤の効果が強ければサンスクリーン剤の塗膜は維持される。しかし、プールや海水浴のように常に新しい気液界面が形成されるような条件では、従来の撥水性を軸としたサンスクリーン剤の設計手法でつくられた製品は少しずつ劣化が進んで行き、ある時点で一気に塗膜が崩壊するパターンをとることが多い。この時に少しずつ塗膜の劣化を進ませる原因として、効果補助剤の水に対するなじみ（弱いアフィニティー）が考えられた。すなわち、効果補助剤が水に対する相互作用を持っていると、気液界面が形成された時に塗膜が水の影響を受けやすいことが判った。水に対する相互作用は親水性物質だけでなく、撥水性物質においても観察される現象で、例えばガラス板等にサンプル（効果補助剤）を塗布し流水

につけて引き出した時に、ガラス表面等に水滴が残ってしまうようなものは水との相互作用があると考えられる。これに対して、ごく特定の物質は、「滑水性」と呼ばれる現象を示す。すなわち、水との相互作用がなく、上記のガラス板等での試験をしても水滴が残らず、瞬時に水が流れ落ちてしまう現象である。このメカニズムをサンスクリーン剤等に応用すると、気液界面が形成されても水との相互作用が希薄なため、塗膜は水面により浮きあがりにくくなり、耐久性を向上させることができる。本発明人らは、効果補助剤として従来耐久性を向上させることが知られている化合物の約80種類について滑水性の有無について調査したところ、わずかに数種類の特定の化合物が滑水性を示し、そして該滑水性を示す化合物を配合したサンスクリーン剤等が、特に優れた耐久性を示すようになることを見出し本発明を完成した。

【0006】また、滑水性が得られるメカニズムについて研究したところ、これらの物質を配合した塗膜に極微小の突起が無数に形成され、この突起が空気を抱きこみ、水が滑らかに流れ落ちる現象が起こっていることを見出し本発明を完成した。このように撥水性の突起部が空気を抱き込み滑水性を示す例としては、例えば「ハスの葉」や「蝶の羽根」が挙げられる。本発明の化粧料では、このような構造体をつくるような機構を製剤に与えることで、従来の撥水性材料の組み合わせでは得られなかったレベルの耐久性を製剤に与えることに成功した。さらに極微小突起が形成された結果、塗膜がタオルなどの物理的な接触を受けた場合でも、実際に接触している面積が大変小さいため、接触による劣化も抑制されることがわかった。また本発明では、従来の耐水性化粧料と滑水性製剤を区別するため、ガラス板等を用いた評価指標を作成し評価して、既存製品との差を明確化した。

【0007】すなわち、第1の本発明は、HLB値が3～8の範囲にあるパーフルオロアルキル・ポリオキシアルキレン共変性オルガノポリシロキサン、HLB値が3～8の範囲にあるパーフルオロアルキル・グリセリル共変性オルガノポリシロキサン、HLB値が3～8の範囲にあるパーフルオロアルキル・ポリグリセリル共変性オルガノポリシロキサン、トリメチルシロキシケイ酸、ジメチルシロキシトリメチルシロキシケイ酸、パーフルオロアルキル変性ジメチコノールから選ばれる1種以上の滑水性を有する化合物を含有することを特徴とする滑水性化粧料である。

【0008】第2の本発明は、パーフルオロアルキル変性ジメチコノール中のフッ素原子数の割合が、分子内のフッ素原子数と水素原子数の総和の3%以上であることを特徴とする上記の滑水性化粧料である。

【0009】第3の本発明は、パーフルオロアルキル基がトリフルオロプロピル基であることを特徴とする上記の滑水性化粧料である。

【0010】第4の本発明は、上記化合物の総含有量が

化粧料の質量に対して0.3~3.0質量%であることを特徴とする上記の滑水性化粧料である。

【0011】第5の本発明は、HLBが4.0~7.0の範囲にあるパーフルオロアルキル・ポリオキシアルキレン共変性オルガノポリシロキサンを化粧料の質量に対して0.3~3.0質量%の範囲で含有していることを特徴とする上記の滑水性化粧料である。

【0012】第6の本発明は、HLBが4.0~7.0の範囲にあるパーフルオロアルキル・ポリオキシアルキレン共変性オルガノポリシロキサンを化粧料の質量に対して0.7~1.5質量%の範囲で含有していることを特徴とする上記の滑水性化粧料である。

【0013】第7の本発明は、有機系および/または無機系紫外線防御成分をさらに含有することを特徴とする上記の滑水性化粧料である。

【0014】第8の本発明は、無機系紫外線防御剤が、撥水化処理微粒子酸化チタン、撥水化処理微粒子酸化亜鉛から選ばれることを特徴とする上記の滑水性化粧料である。

【0015】第9の本発明は、パール光沢を有する化合物をさらに含有することを特徴とする上記の滑水性化粧料である。

【0016】第10の本発明は、前記滑水性化粧料を平滑な板上に1mg/cm²の塗布量で塗布し37℃で30分間乾燥させた後、板上の塗膜を40℃の水に10分つけ、ついで板上の塗膜に流水を流した際に水滴が流れ落ちる状態の滑水性を示すことを特徴とする上記の滑水性化粧料である。

【0017】第11の本発明は、前記滑水性化粧料を平滑な板上に1mg/cm²の塗布量で塗布し50℃で1時間乾燥させた後、板上の塗膜に30℃の温水を4分間流し、ついで板上の塗膜を50℃にて1時間乾燥し、さらに塗膜表面を横方向に線分析した時に、高さ0.2μm以上の凸部を、長さ10μmあたり平均して3個以上有することを特徴とする上記の滑水性化粧料である。

【0018】第12の本発明は、HLB値が3~8の範囲にあるパーフルオロアルキル・ポリオキシアルキレン共変性オルガノポリシロキサン、HLB値が3~8の範囲にあるパーフルオロアルキル・グリセリル共変性オルガノポリシロキサン、トリメチルシロキシケイ酸、ジメチルシロキシトリメチルシロキシケイ酸、パーフルオロアルキル変性ジメチコノールから選ばれる1種以上の化合物からなることを特徴とする化粧料の滑水性付与剤である。

【0019】第13の本発明は、上記の滑水性付与剤を配合することを特徴とする化粧料の滑水性付与方法である。

【0020】第14の本発明は、化粧料を平滑な板上に塗布し乾燥させた後、板上の塗膜を水の中に一定時間浸

漬し、ついで板上の塗膜に流水を流した際に水滴が流れ落ちる状態にて化粧料の滑水性または耐水性を評価することを特徴とする化粧料の滑水性・耐水性評価方法である。

【0021】第15の本発明は、化粧料を平滑な板上に塗布し乾燥させた後、板上の塗膜に水を流し、ついで板上の塗膜を乾燥し、さらに塗膜表面を横方向に線分析し、塗膜表面の凸部の状態にて化粧料の滑水性または耐水性を評価することを特徴とする化粧料の滑水性・耐水性評価方法である。

【0022】

【発明の実施の形態】本発明は、HLB値が3~8の範囲にあるパーフルオロアルキル・ポリオキシアルキレン共変性オルガノポリシロキサン、HLB値が3~8の範囲にあるパーフルオロアルキル・グリセリル共変性オルガノポリシロキサン、HLB値が3~8の範囲にあるパーフルオロアルキル・ポリグリセリル共変性オルガノポリシロキサン、トリメチルシロキシケイ酸、ジメチルシロキシトリメチルシロキシケイ酸、パーフルオロアルキル変性ジメチコノールから選ばれる1種以上の滑水性付与剤を配合する。上記のパーフルオロアルキル基とは、炭素数1~10のアルキル基の水素原子をフッ素原子で全置換または一部置換したものである。また、ポリオキシアルキレン基とは、ポリオキシエチレン基またはポリオキシプロピレン基あるいはそれらの共重合体の基である。尚、化粧料に滑水性を有するためには、上記の滑水性付与剤を配合する以外に、化粧料に配合される他の疎水性成分、親水性成分の種類と量を選択することによって化粧料に十分な滑水性を付与できる。本発明である化粧料に滑水性を付与するという方法は、従来には無かった技術思想であり、耐水性、耐汗性等の耐久性に富む化粧料を容易に開発できる特徴を有するのである。

【0023】本発明でいう滑水性の判断基準としては、例えば、実際の水浴時を想定し、サンプルを例えば5×10cmの平滑なガラス板等に1mg/cm²の塗布量で塗布し37℃で30分間乾燥させた後、ガラス板上等の塗膜を40℃の水に10分つけ、ついでガラス板上等の塗膜に流水を流した際に、目視にて水膜が形成されたり、塗膜に水滴が形成されたりせずに水滴が流れ落ちることを以って滑水性があると判断できる。尚、37℃で30分間乾燥させる際は送風乾燥機を用いることが好ましい。40℃の水に10分つけておいた理由は水浴を想定したものである。また、サンプルによっては流水を用いない場合には滑水性を示しても、強度が弱いために流水を用いた場合には塗膜が崩れてしまう素材もあり、このような素材は滑水性を示さないものとして扱った。従って、この基準で滑水性があると認められたサンプルは、滑水性を有する他に十分な塗膜強度も有しているということが言える。また、本発明は上記の評価方法を用いることができることが前提であるため、W/O型、非

水型の化粧料が好ましく、O/W型のように塗膜が親水性であるものは対象とならない。尚、化粧料を平滑なガラス板、金属、プラスチック等の板に塗布し乾燥させた後、板上の塗膜を水の中に一定時間浸漬し、ついで板上の塗膜に流水を流した際に水滴が流れ落ちる状態にて化粧料の滑水性または耐水性を評価する方法は化粧料の滑水性・耐水性評価方法として応用できる。その際の化粧料の塗布量、乾燥条件、塗膜の水への浸漬時間、水温、流水を流す際の板の傾斜角度等は化粧料の種類や評価基準等によって適宜選択するが、具体的には前記方法が好ましい。

【0024】また、本発明の化粧料は、例えば25×60mmのガラス製プレバート等の平滑な板上に1mg/cm²の塗布量で塗布し50℃で1時間乾燥させた後、板上の塗膜に30℃の温水を4分間流し、ついで板上の塗膜を50℃にて1時間乾燥し、さらに塗膜表面を横方向に線分析した時に水につけた後の塗膜表面を横方向に線分析した時に、高さ0.2μm以上の凸部を、長さ10μmあたり平均して3個以上有することを特徴とする。塗膜表面を線分析する方法としては、非接触三次元微小表面形状測定システムや原子間力顕微鏡、レーザー顕微鏡などを挙げることができるが、塗膜が柔らかいこと、凹凸が細かいことから、非接触三次元微小表面形状測定システムを用いることが好ましい。非接触三次元微小表面形状測定システムとしては、WYKO社製のNT-2000型などが挙げられる。試料をガラス板等の平滑な平面に塗布し、温水(30℃が実際の条件に近いので好ましい)を1~15分程度塗膜表面に流した後、塗膜を乾燥して測定試料を作成する。この試料を上記装置などで線分析し(50μm以上の線分析を行なうことが好ましい。)、谷部に対する凸部の高さが0.2μm以上である凸部を、長さ10μmあたり平均して3個以上有することが充分な滑水性を得るために好ましい。高*

【表1】

	D単位	F単位	POE単位	POE鎖長	POE末端
FPD4970	40~60	1~6	1~6	7~12	H
FPD6131	40~60	1~5	2~6	4~8	CH ₃
KF-6017	50~70	0	1~5	7~12	H

【0029】

40

【表2】

	FPD4970	FPD6131
屈折率(25℃)	1.4228	1.4168
粘度(c s)	700	1320
比重(25℃)	1.041	1.035
HLB	6.1	5.3

【0030】前記滑水性付与剤の内、パーフルオロアルキル変性ジメチコノールは、パーフルオロアルキル基を有するジメチコノールのことを指す。そして、パーフル

*さが0.2μm未満では滑水性が得られにくく、また、凸部の個数が3個未満の場合も滑水性が得られにくい場合がある。

【0025】本発明では、前記滑水性付与剤の総配合量が化粧料の質量に対して0.3~30質量%であることが好ましく、さらに好ましくは0.5~20質量%が好ましい。この範囲であれば滑水性と感触、使用感の両立が可能となる。このうち、特にHLBが4.0~7.0の範囲にあるパーフルオロアルキル・ポリオキシアルキレン共変性オルガノポリシロキサンを、化粧料の質量に対して0.3~3.00質量%で含んでいることが好ましく、さらに好ましくは0.7~1.5質量%の範囲である。このHLBと配合割合の範囲ではより強い滑水性が得られやすい。

【0026】本発明で用いるパーフルオロアルキル・ポリオキシアルキレン共変性オルガノポリシロキサンの特に好ましい例としては、FPD4970、FPD6131(共に信越化学工業社製)が挙げられる。これらの構造を表1に示す。また、それぞれの物性値を表2に示す。

【0027】上記2種のパーフルオロアルキル・ポリオキシアルキレン共変性オルガノポリシロキサンは末端をトリメチルシロキシ基で封鎖した直鎖状のポリシロキサン鎖を主鎖として持ち、同主鎖はジメチルシロキサン単位(D単位という)とトリフルオロプロピルメチルシロキサン単位(F単位という)と側鎖にポリオキシエチレンを誘導したシロキサン単位(POE単位という)からなる。また、ポリオキシエチレン鎖の末端をPOE末端として記載する。表1の数値はそれぞれの単位の分布幅を示している。また、参考に従来型のポリエーテル変性シリコンであるKF-6017(信越化学工業社製)の構造を示す。

【0028】

オロアルキル変性ジメチコノール中のフッ素原子数の割合が、分子内のフッ素原子数と水素原子数の総和の3%以上であることが十分な滑水性を得るためには好まし

50

い。

【0031】また、パーフルオロアルキル・ポリオキシアルキレン共変性オルガノポリシロキサン、パーフルオロアルキル・グリセリル共変性オルガノポリシロキサン、パーフルオロアルキル・ポリグリセリル共変性オルガノポリシロキサンは、それぞれの変性基がシロキサン主鎖に対してペンダント基として付加されていても、両末端または片末端に付加されていても、さらにはシロキサン主鎖とブロック重合されていても構わないが、ペンダント基として付加されているものが滑水性が得られやすいため好ましい。

【0032】本発明では、上記の滑水性付与剤の内、パーフルオロアルキル基を有する化合物については、パーフルオロアルキル基がトリフルオロプロピル基より選ばれることがコスト的に安く済むなどのため好ましい。

【0033】本発明の化粧料では、前記滑水性付与剤と共に、有機系および/または無機系紫外線防御成分が配合されていることが好ましい。本発明で用いる紫外線防御成分としては、有機系の紫外線防御剤（UV-A、Bのいずれにも吸収能に対応していても構わない）、無機系の顔料、金属粉末が挙げられる。有機系の紫外線防御剤の例としては、例えばパラメトキシケイ皮酸オクチル、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-硫酸、2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、p-メトキシヒドロキソ酸ジエタノールアミン塩、パラアミノ安息香酸（以後、PABAと略す）、エチルジヒドロキシプロピルPABA、グリセリルPABA、サリチル酸ホモメンチル、メチル-0-アミノベンゾエート、2-エチルヘキシル-2-シアノ-3, 3-ジフェニルアクリレート、オクチルジメチルPABA、サリチル酸オクチル、2-フェニル-ベンズイミダゾール-5-硫酸、サリチル酸トリエタノールアミン、3-(4-メチルベンジリデン)カンフル、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェニン、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-N-オクトキシベンゾフェノン、4-イソプロピルジベンゾイルメタン、ブチルメトキシジベンゾイルメタン、4-(3, 4-ジメトキシフェニルメチレン)-2, 5-ジオキソ-1-イミダゾリジプロピオン酸2-エチルヘキシルや、これらの高分子誘導体、シラン誘導体等が挙げられる。有機系紫外線防御剤の配合量としては、化粧料の総量に対して、1~20質量%が好ましく、さらに好ましくは3~10質量%である。また、これらの有機系紫外線防御剤の内、パラメトキシケイ皮酸オクチル、4-tert-ブチル-4'-メトキシジベンゾイルメタンが特に好ましく用いられる。

【0034】また、有機系紫外線防御剤がポリマー粉末中に封止されたものを用いることも可能である。ポリマ

ー粉末は中空であってもなくとも良く、平均一次粒子径としては0.1~50μmの範囲にあれば良く、粒度分布はブロードであってもシャープであっても構わない。ポリマーの種類としてはアクリル樹脂、メタクリル樹脂、スチレン樹脂、ウレタン樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、シリコン樹脂、ナイロン、アクリルアミド樹脂等が挙げられる。これらのポリマー粉末中に、粉末質量の0.1~30質量%の範囲で有機系紫外線防御を取り込ませた粉末が好ましく、特にUVA吸収剤である4-tert-ブチル-4'-メトキシジベンゾイルメタンを配合することが好ましい。

【0035】無機系の紫外線防御剤の例としては、微粒子金属酸化物やアルミニウムフレーク、ステンレスフレーク等が挙げられるが、微粒子金属酸化物が特に好ましい。微粒子金属酸化物とは、平均一次粒子径が5~100nmの範囲にあり紫外線防御効果を有するものを指し、例えば微粒子酸化チタン、微粒子酸化亜鉛、微粒子酸化セリウム、微粒子酸化鉄が挙げられる。これらの微粒子金属酸化物の1種以上、好ましくは2種以上を組み合わせ使用することが好ましい。例えば微粒子酸化チタンと微粒子酸化亜鉛を組み合わせることが好ましい。微粒子金属酸化物の粒度分布は特にシャープである必要はなく、シャープであってもブロードであっても構わない。また、微粒子金属酸化物の形状としては、球状、針状、棒状、紡錘状、不定形状、板状など特に限定されず、さらに結晶形についてもアモルファス、ルチル型、アナターゼ型など特に限定されない。また、比表面積が10~200m²/gの範囲にあるものが好ましい。さらに、微粒子酸化チタンに鉄をドーピングした黄色微粒子酸化チタンなども使用可能である。

【0036】さらに、これらの微粒子金属酸化物は、従来公知の表面処理、例えばフッ素化合物処理、シリコン処理、シリコン樹脂処理、ペンダント処理、シランカップリング剤処理、チタンカップリング剤処理、油剤処理、N-アシル化リジン処理、ポリアクリル酸処理、金属石鹸処理、アミノ酸処理、無機化合物処理、プラズマ処理、メカノケミカル処理等によって事前に表面処理されていてもいなくても構わないが、表面処理を行う場合では、シリコン、シラン、フッ素化合物、アミノ酸系化合物、金属石鹸から選ばれる1種以上の表面処理により撥水化処理されていることが本発明の効果を顕著に得るためには好ましい。シリコン処理の例としては、メチルヒドロジェンポリシロキサンの被覆・加熱処理が挙げられ、シランとしてはアルキルシラン処理が挙げられ、フッ素化合物としてはパーフルオロアルキルリン酸エステル、パーフルオロポリエーテル、パーフルオロアルキルシリコン、パーフルオロアルキル・ポリエーテル共変性シリコン、パーフルオロアルキルシランなどが挙げられ、アミノ酸系化合物としては、N-ラウロ

イルーリーリジンが挙げられ、さらに金属石鹸としてはステアリン酸アルミニウムなどが挙げられる。さらに、本発明で用いる微粒子金属酸化物は、光触媒活性を抑制するために、粒子表面にシリカ、アルミナから選ばれる金属酸化物層が設けられていることが好ましく、特に好ましくは微粒子金属酸化物をシリカ、アルミナで被覆した後、上記撥水化表面処理が行われていることが好ましい。

【0037】無機系紫外線防御剤の配合量としては、化粧料の総量に対して、0.1～30質量%が好ましく、さらに好ましくは3～25質量%である。この範囲であれば効果的な紫外線防御効果が得られる。

【0038】本発明の化粧料では、前記の滑水性付与剤と共にパール光沢を有する化合物が配合されていることが好ましい。すなわち、パール光沢を有する化合物を配合した化粧料は、そのパール感における化粧効果の耐久性が特に要求されるためである。パール光沢を有する化合物としては、酸化チタン被覆板状粉体、酸化鉄被覆板状粉体、酸化チタン・色素被覆板状粉体、オキソ塩化ビスマス、魚鱗箔などが挙げられる。ここで言う板状粉体としては、マイカ、板状硫酸バリウム、板状酸化チタン、板状酸化鉄、板状二酸化珪素、板状アルミナ、タルク、アルミニウム箔などが挙げられる。

【0039】本発明の化粧料では、上記の各成分以外に、通常化粧料に用いられる粉体、油剤、フッ素化合物、樹脂、粘剤、防腐防腐剤、香料、保湿剤、塩類、溶媒、酸化防止剤、キレート剤、中和剤、pH調整剤、昆虫忌避剤、生理活性成分等の成分を使用することができる。

【0040】本発明では、上記の微粒子金属酸化物、金属粉末、パール光沢を有する化合物以外に、各種の粉体を適宜配合することができる。例えば、赤色104号、赤色201号、黄色4号、青色1号、黒色401号等の色素、黄色4号A1レーキ、黄色203号Baレーキ等のレーキ色素、ナイロンパウダー、シルクパウダー、ポリウレタンパウダー、ポリブレンパウダー、シリコンパウダー、ポリメタクリル酸メチルパウダー、セルロースパウダー、シリコンエラストマー球状粉体、ポリアルキルシルセスキオキサン、ポリエチレンパウダー、ポリプロピレンパウダー、アクリル化アクリルビーズ等の高分子、黄酸化鉄、赤色酸化鉄、黒酸化鉄、酸化クロム、カーボンブラック、群青、紺青等の有色顔料、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化セリウム等の白色顔料、セリサイト、カオリン等の体質顔料、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム等の金属塩、シリカ、アルミナ、アバタイト等の無機粉体、ベントナイト、ス멕タイト、窒化ホウ素等が挙げられる。これらの粉体の形状（球状、棒状、針状、板状、不定形状、鱗片状、紡錘状など）に特に制限はない。これらの粉体は、従来公知の表面処理、

例えばフッ素化合物処理、シリコン処理、シリコン樹脂処理、ペンダント処理、シランカップリング剤処理、チタンカップリング剤処理、油剤処理、N-アシル化リジン処理、ポリアクリル酸処理、金属石鹸処理、アミノ酸処理、無機化合物処理、プラズマ処理、メカノケミカル処理等によって事前に表面処理されていてもいなくても構わないが、製剤の耐水性を向上させ、粉体のケーキングを防止するため、配合する粉体は基本的にすべて非親水性であることが好ましい。親水性の粉末については、撥水性表面処理を行うことが好ましく、特にシリコン化合物による表面処理、たとえばメチルヒドロジェンポリシロキサンを用いた表面処理が行ってあることが好ましい。また、これらの粉体の内、シリコンエラストマー球状粉体、ポリエチレンパウダー、ポリプロピレンパウダー、ポリブレンパウダー、シリコンゴムパウダー、ポリウレタンパウダー、ポリアルキルシルセスキオキサン、ナイロンパウダー、シリカビーズ、アルミナビーズ、アバタイト、アクリル化アクリルビーズなどの球状粉体（中空樹脂粉末を含む）はサンスクリーン等の化粧料の感触を改善する効果に優れていることから配合することが好ましい。

【0041】本発明で用いる油剤としては、通常化粧料に用いられる揮発性および不揮発性の油剤および溶剤および樹脂が挙げられ、常温で液体、ペースト、固体であっても構わないが、ハンドリングに優れる液体が好ましい。油剤の例としては、例えばアボガド油、アマニ油、アーモンド油、イボタロウ、エノ油、オリーブ油、カカオ脂、カボックロウ、カヤ油、カルナウバロウ、肝油、キャンデリラロウ、牛脂、牛脚脂、牛骨脂、硬化牛脂、キウニン油、鯨ロウ、硬化油、小麦胚芽油、ゴマ油、コメ胚芽油、コメヌカ油、サトウキビロウ、サザンカ油、サフラワー油、シアバター、シナギリ油、シナモン油、ジョジョバロウ、セラックロウ、タートル油、大豆油、茶実油、ツバキ油、月見草油、トウモロコシ油、豚脂、ナタネ油、日本キリ油、ヌカロウ、胚芽油、馬脂、バーシック油、バーム油、バーム核油、ヒマシ油、硬化ヒマシ油、ヒマシ油脂肪酸メチルエステル、ヒマワリ油、ブドウ油、ベイベリーロウ、ホホバ油、マカデミアナッツ油、ミツロウ、ミンク油、綿実油、綿ロウ、モクロウ、モクロウ核油、モンタンロウ、ヤシ油、硬化ヤシ油、トリヤシ油脂肪酸グリセライド、羊脂、落花生油、ラノリン、液状ラノリン、還元ラノリン、ラノリンアルコール、硬質ラノリン、酢酸ラノリン、ラノリン脂肪酸イソプロピル、ラウリン酸ヘキシル、POEラノリンアルコールエーテル、POEラノリンアルコールアセテート、ラノリン脂肪酸ポリエチレングリコール、POE水素添加ラノリンアルコールエーテル、卵黄油等；炭化水素油として、オゾケライト、スクワラン、スクワレン、セレシン、パラフィン、パラフィンワックス、流動パラフィン、プリスタン、ポリイソブチレン、マイクロクリ

スタリンワックス、ワセリン等；高級脂肪酸としては、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ペヘン酸、ウンデシレン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸、エイコサペンタエン酸（EPA）、ドコサヘキサエン酸（DHA）、イソステアリン酸、12-ヒドロキシステアリン酸等；高級アルコールとしては、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、パルミチルアルコール、ステアリルアルコール、ペヘニルアルコール、ヘキサデシルアルコール、オレイルアルコール、イソステアリルアルコール、ヘキシルドデカノール、オクチルドデカノール、セトステアリルアルコール、2-デシルテトラデシノール、コレステロール、フィトステロール、POEコレステロールエーテル、モノステアリルグリセリンエーテル（パチルアルコール）、モノオレイルグリセリルエーテル（セラキルアルコール）等；エステル油としては、アジピン酸ジイソブチル、アジピン酸2-ヘキシルデシル、アジピン酸ジ-2-ヘブチルウンデシル、モノイソステアリン酸N-アルキルグリコール、イソステアリン酸イソセチル、トリイソステアリン酸トリメチロールプロパン、ジ-2-エチルヘキサン酸エチレングリコール、2-エチルヘキサン酸セチル、トリ-2-エチルヘキサン酸トリメチロールプロパン、テトラ-2-エチルヘキサン酸ベンタエリスリトール、オクタン酸セチル、オクチルドデシルガムエステル、オレイン酸オレイル、オレイン酸オクチルドデシル、オレイン酸デシル、ジカプリン酸ネオペンチルグリコール、クエン酸トリエチル、コハク酸2-エチルヘキシル、酢酸アミル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ステアリン酸イソセチル、ステアリン酸ブチル、セバシン酸ジイソプロピル、セバシン酸ジ-2-エチルヘキシル、乳酸セチル、乳酸ミリスチル、パルミチン酸イソプロピル、パルミチン酸2-エチルヘキシル、パルミチン酸2-ヘキシルデシル、パルミチン酸2-ヘブチルウンデシル、12-ヒドロキシステアリル酸コレステリル、ジベンタエリスリトール脂肪酸エステル、ミリスチン酸イソプロピル、ミリスチン酸オクチルドデシル、ミリスチン酸2-ヘキシルデシル、ミリスチン酸ミリスチル、ジメチルオクタン酸ヘキシルデシル、ラウリン酸エチル、ラウリン酸ヘキシル、N-ラウロイル-L-グルタミン酸-2-オクチルドデシルエステル、リンゴ酸ジイソステアリル等；グリセライド油としては、アセトグリセリル、トリイソオクタン酸グリセリル、トリイソステアリン酸グリセリル、トリイソパルミチン酸グリセリル、モノステアリン酸グリセリル、ジ-2-ヘブチルウンデカン酸グリセリル、トリミリスチン酸グリセリル、ミリスチン酸イソステアリン酸ジグリセリル、エチレン・ α -オレフィン・オリゴマー等が挙げられる。

【0042】また、別の形態の油剤の例としては、例えばジメチルポリシロキサン、メチルヒドロジェンポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、アルキル

変性オルガノポリシロキサン、末端変性オルガノポリシロキサン、アミノ変性オルガノポリシロキサン、シリコーンゲル、シリコーンRTVゴム等のシリコーン化合物、パーフルオロポリエーテル、フッ化ビッチ、フルオロカーボン、フルオロアルコール等のフッ素化合物が挙げられる。

【0043】また、保湿剤としては、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジブチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン、ジグリセリン、ソルビトール、マルビトール、トレハロース、ラフィノース、キシリトール、マンニトール、ヒアルロン酸およびその塩、ポリエチレングリコール、ポリグリセリン等のグリコール類、多価アルコール類および多糖類等が挙げられる。これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることが好ましい。

【0044】溶媒の例としては、エタノール、軽質流動イソパラフィン、低級アルコール、エーテル類、LP G、フルオロカーボン、N-メチルピロリドン、フルオロアルコール、揮発性直鎖状シリコーン、環状シリコーン、次世代フロン等が挙げられる。

【0045】粘剤、樹脂の例としては、トリメチルシロキシケイ酸、フッ素化シリコーン樹脂、カチオン化シリコーン樹脂などのシリコーン化合物、アラビアゴム、トラガカント、アラビノガラクトン、ローカストビーンガム（キャロブガム）、グアーガム、カラヤガム、カラギーナン、ヘクテン、寒天、クインシード（マルメロ）、デンプン（コメ、トウモロコシ、バレイショ、コムギ）、アルゲコロイド、トラントガム、ローカストビーンガム等の植物系高分子、キサンタンガム、デキストラン、サクシノグルカン、ブルラン、シリコーン化ブルラン等の微生物系高分子、コラーゲン、カゼイン、アルブミン、ゼラチン等の動物系高分子、カルボキシメチルデンプン、メチルヒドロキシプロピルデンプン等のデンプン系高分子、メチルセルロース、エチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ニトロセルロース、セルロース硫酸ナトリウム、カルボキシメチルセルロースナトリウム、結晶セルロース、セルロース末のセルロース系高分子、アルギン酸ナトリウム、アルギン酸プロピレングリコールエステル等のアルギン酸系高分子、ポリビニルメチルエーテル、カルボキシビニルポリマー等のビニル系高分子、ポリオキシエチレン系高分子、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン共重合体系高分子、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリエチルアクリレート、ポリアクリル酸アミド等のアクリル系高分子、ポリエチレンイミン、カチオンポリマー、ベントナイト、ケイ酸アルミニウムマグネシウム、ラボナイト、ヘクトライト、無水ケイ酸等の無機系水溶性高分子やポリエチレングリコー

ル、ポリビニルピロリドンなどが挙げられる。

【0046】防腐防腐剤としては、バラオキシ安息香酸アルキルエステル、安息香酸、安息香酸ナトリウム、ソルビン酸、ソルビン酸カリウム、フェノキシエタノール等、抗菌剤としては、安息香酸、サリチル酸、石炭酸、ソルビン酸、バラオキシ安息香酸アルキルエステル、バラクロルメタクレゾール、ヘキサクロロフェン、塩化ベンザルコニウム、塩化クロロヘキシジン、トリクロロカルバニリド、トリクロサン、感光素、フェノキシエタノール等がある。

【0047】本発明の化粧料では、各種の生理活性成分を配合してあることが好ましい。本発明で用いる生理活性成分とは、皮膚に塗布した場合に皮膚に何らかの生理活性を与える物質が挙げられる。例えば、美白成分、抗炎症剤、老化防止剤、スリミング剤、ひきしめ剤、抗酸化剤（ラジカル捕捉剤）、保湿剤、血行促進剤、抗菌剤、殺菌剤、乾燥剤、冷感剤、温感剤、ビタミン類、アミノ酸、創傷治癒促進剤、刺激緩和剤、鎮痛剤、細胞賦活剤、皮膚着色剤、酵素成分等が挙げられる。その中でも、天然系の植物抽出成分、海藻抽出成分、生薬成分が特に好ましい。本発明では、これらの生理活性成分を1種または2種以上配合することが好ましい。

【0048】これらの成分の例としては、例えばアシタバエキス、アボガドエキス、アマチャエキス、アルテアエキス、アルニカエキス、アロエエキス、アンズエキス、アンズ核エキス、イチヨウエキス、ウイキョウエキス、ウコンエキス、ウーロン茶エキス、エイジツエキス、エチナシ葉エキス、オウゴンエキス、オウバクエキス、オウレンエキス、オオムギエキス、オトギリソウエキス、オドリコソウエキス、オランダカラシエキス、オレンジエキス、海水乾燥物、海藻エキス、加水分解エラスチン、加水分解コムギ末、加水分解シルク、カモミラエキス、カロットエキス、カワラヨモギエキス、甘草エキス、カルカデエキス、カキョクエキス、キウイエキス、キナエキス、キューカンバーエキス、グアノシン、クチナシエキス、クマザサエキス、クララエキス、クルミエキス、グレープフルーツエキス、クレマチスエキス、クロレラエキス、クワエキス、ゲンチアナエキス、紅茶エキス、酵母エキス、ゴボウエキス、コメヌカ発酵エキス、コメ胚芽油、コンフリーエキス、コラーゲン、コケモモエキス、サイシンエキス、サイコエキス、サイタイ抽出液、サルビアエキス、サボンソウエキス、ササエキス、サンザシエキス、サンショウエキス、シイタケエキス、ジオウエキス、シコンエキス、シソエキス、シナノキエキス、シモツケソウエキス、シャクヤクエキス、ショウブ根エキス、シラカバエキス、スギナエキス、セイヨウキズタエキス、セイヨウサンザシエキス、セイヨウニワトコエキス、セイヨウノコギリソウエキス、セイヨウハッカエキス、セージエキス、ゼニアオイエキス、センキュウエキス、センブリエキス、ダイズエ

キス、タイソウエキス、タイムエキス、茶エキス、チョウジエキス、チガヤエキス、チンピエキス、トウキエキス、トウキンセンカエキス、トウニンエキス、トウヒエキス、ドクダミエキス、トマトエキス、納豆エキス、ニンジンエキス、ニンニクエキス、ノバラエキス、ハイビスカスエキス、バクモンドウエキス、バセリエクス、蜂蜜、ハマメリスエキス、バリエタリアエキス、ヒキオコシエキス、ヒサボロール、ヒワエキス、フキタンポポエキス、フキノトウエキス、ブクリョウエキス、ブッチャーブルームエキス、ブドウエキス、プロポリス、ヘチマエキス、ペニバナエキス、ペパーミントエキス、ボダイジュエキス、ボタンエキス、ホップエキス、マツエキス、マロニエエキス、ミズバショウエキス、ムクロジエキス、メリッサエキス、モモエキス、ヤグルマギクエキス、ユーカリエキス、ユキノシタエキス、ユズエキス、ヨクイニンエキス、ヨモギエキス、ラベンダーエキス、リンゴエキス、レタスエキス、レモンエキス、レンゲソウエキス、ローズエキス、ローズマリーエキス、ローマカミツレエキス、ローヤルゼリーエキス等を挙げることができる。

【0049】また、デオキシリボ核酸、ムコ多糖類、ヒアルロン酸ナトリウム、コンドロイチン硫酸ナトリウム、コラーゲン、エラスチン、キチン、キトサン、加水分解卵殻膜などの生体高分子、アミノ酸、ザルコシン、N-メチル-L-セリン等のアミノ酸誘導体、乳酸ナトリウム、尿素、ピロリドンカルボン酸ナトリウム、ベタイン、ホエイ、ラフィノースなどの保湿成分、スフィンゴ脂質、セラミド、コレステロール、コレステロール誘導体、リン脂質などの油性成分、 ϵ -アミノカプロン酸、グリチルリチン酸、 β -グリチルレチン酸、塩化リゾチーム、グアイアズレン、ヒドロコルチゾン等の抗炎症剤、ビタミンA、B2、B6、C、D、E、パントテン酸カルシウム、ビオチン、ニコチン酸アミド、ビタミンCエステル等のビタミン類、アラントイン、ジイソプロピルアミンジクロロ酢酸、4-アミノメチルシクロヘキサンカルボン酸等の活性成分、トコフェロール、カロチノイド、フラボノイド、タンニン、リグナン、サポニン等の抗酸化剤、 α -ヒドロキシ酸、 β -ヒドロキシ酸などの細胞賦活剤、 γ -オリザノール、ビタミンE誘導体などの血行促進剤、レチノール、レチノール誘導体等の創傷治癒剤、アルブチン、コウジ酸、ブラセンタエキス、イオウ、エラグ酸、リノール酸、トラネキサム酸、グルタチオン等の美白剤、セファランチン、カンゾウ抽出物、トウガラシチンキ、ヒノキチオール、ヨウ化ニクエキス、塩酸ピリドキシン、d1- α -トコフェロール、酢酸d1- α -トコフェロール、ニコチン酸、ニコチン酸誘導体、パントテン酸カルシウム、D-パントテニルアルコール、アセチルパントテニルエチルエーテル、ビオチン、アラントイン、イソプロピルメチルフェノール、エストラジオール、エチニルエステラジオー

ル、塩化カブロンウム、塩化ベンザルコニウム、塩酸ジフェニヒドラミン、タカナール、カンフル、サリチル酸、ノニル酸バニリルアミド、ノナン酸バニリルアミド、ピロクトンオラミン、ペンタデカン酸グリセリル、1-メントール、モノニトログアヤコール、レゾルシン、 γ -アミノ酪酸などが挙げられる。

【0050】これらの生理活性成分の化粧料への配合割合は、その活性成分の効果発現濃度によるが、一般的には化粧料の総量に対して0.05～20質量%が好ましく、さらには0.1～15質量%が好ましい。尚、生理活性成分は1種または2種以上を組み合わせで配合することが好ましい。

【0051】本発明の化粧料としては特に限定は無いがスキンケア製品、頭髮製品、制汗剤製品、メイクアップ製品、紫外線防御製品等が好ましいものとして挙げられる。例えば、乳液、クリーム、ローション、サンスクリーン剤、サンタン剤、アクネ対策化粧料、エッセンスなどの基礎化粧料、ファンデーション、白粉、アイシャドウ、アイライナー、アイブロー、チーク、ネイルカラー、口紅などのメイクアップ化粧料、リンス、コンディショナー、ヘアカラー、セト剤、育毛剤、デオドラント、香水などがあげられる。この内特にサンスクリーン剤、サンタン剤、化粧下地料、紫外線防御効果のあるファンデーションなどに適用することが好ましい。また、製品の形態についても特に限定は無いが液状、乳液状、クリーム状、固形状、ペースト状、ゲル状、粉末状、多層状、ムース状、スプレー状等に適用が可能であり、特に液体多層分離型の製剤が好ましい。

【0052】

【実施例】以下、実施例及び比較例によって本発明を詳細に説明する。また、実施例及び比較例で用いた化粧料の各種特性に対する評価方法を以下に示す。

【0053】[滑水性評価] 前述の5×10cmのガラス板を用いた試験方法により、試料の滑水性を評価した。

*

[表4]

試料	滑水性の有無
トリフルオロプロピル・ポリオキシエチレン共変性シリコーン (HLB10)	無
トリフルオロプロピル・ポリオキシエチレン共変性シリコーン (HLB1)	無
トリフルオロプロピル・ポリオキシエチレン共変性シリコーン (HLB4.6)	有
トリフルオロプロピル変性ジメチコノール (フッ素化率10%)	有
トリフルオロプロピル・グリセリル共変性シリコーン (HLB6)	有
トリフルオロプロピル・ポリグリセリル共変性シリコーン (HLB5)	有

*【0054】[塗膜表面の凹凸の確認] 前述の方法に従い、非接触三次元微小表面形状測定システム(WYKO社製のNT-2000型)を用いて塗膜の凹凸を測定した。試料を25×60mmのガラス製プレパラート上に1mg/cm²の量で塗布し、50℃で1時間乾燥させた後、温水(30℃)を4分間塗膜表面に流し、さらに塗膜を50℃にて1時間乾燥して試料を作成した。この試料を上記装置で線分析し、試料の塗布方向と同じ方向に60μmの線分析を行なった。凸部のベースとトップの差を測定し、その差が0.2μm以上のものの個数を計測し、これを10μmあたりの個数に変換し、3個以上か否かによって判定を行なった。

【0055】[耐水性評価] 専門パネラーを10名用意し、表3に示す評価基準に従って評価を行い、全パネラーの合計点数を以て評価結果とした。従って、点数が高いほど評価項目に対する有用性が高いことを示す。(満点:50点)尚、試験は平成12年6月に沖縄地方、平成12年8月に神奈川県にて実施した。

【0056】[表3]

基準	点数
効果が高いように感じられる	5
効果が感じられる	4
効果はやや感じられる	3
効果はわずかしか感じられない	2
効果が感じられない	1

【0057】[各種素材の滑水性評価結果の例] 種々の化合物の滑水性を評価した例を表4に示す。トリフルオロプロピル・ポリオキシエチレン共変性シリコーン(HLB1)、トリフルオロプロピル化トリメチルシロキシ珪酸、パーフルオロポリエーテルのように従来化粧料の耐久性を向上させるものとして知られている化合物でも滑水性を示さない場合が多いことが判る。

【0058】

19	20
トリメチルシロキシケイ酸（信越化学製KF7312）	有
ジメチルシロキシトリメチルシロキシケイ酸	有
トリフルオロプロピル化トリメチルシロキシケイ酸	無
ポリオキシエチレン変性シリコーン（HLB7）	無
ポリオキシエチレン変性シリコーン（信越化学工業製KF6017、HLB4.8）	僅かに有り
ジメチルポリシロキサン（信越化学工業製KF96A6cs）	無
ジメチルポリシロキサン（信越化学工業製KF96A20cs）	無
ジメチルポリシロキサン（信越化学工業製KF96A300cs）	無
ジメチルポリシロキサン（信越化学工業製KF96A3000cs）	無
ジメチルポリシロキサン（信越化学工業製KF96A3万cs）	無
オクチルグルコシル変性シリコーン（HLB8）	無
ジメチコノール（100cs）	無
アクリル化シリコーン	無
トリフルオロプロピル変性シリコーン （信越化学工業製FL100-100cs）	無
トリフルオロプロピル変性シリコーン （信越化学工業製FL100-1000cs）	無
トリフルオロプロピル変性シリコーン （信越化学工業製FL100-10000cs）	無
シリコーンレジン	無
シリコーンガム	無
シリコーンゲル	無
パーフルオロポリエーテル（モンテフルオス社製 フォンブリンHCR）	無
パーフルオロポリエーテル（モンテフルオス社製 フォンブリンHC25）	無
パーフルオロポリエーテル（モンテフルオス社製 フォンブリンHC04）	無
流動パラフィン（中油）	無
流動パラフィン（重油）	無
スクワラン	無
ヒマシ油	無
p-メトキシケイ皮酸オクチル（商品名：バラソルMCX）	無
ワセリン	無
ミリスチン酸オクチルドデシル	無
テフロンワックス	無

【0059】実施例1

微粒子金属酸化物としてメチルヒドロジェンポリシロキサン3質量%にて被覆・加熱処理したシリカ処理微粒
子酸化亜鉛（平均一次粒子径30nm）と、オクチルト
リエトキシシラン処理をしたシリカ・アルミナ処理微粒*

*子酸化チタン（平均一次粒子径17nm）と、フッ素化
率10%のトリフルオロプロピル変性ジメチコノールを
用い、表5の処方に基づいてサンスクリーン剤を得た。
尚、以下の配合量の単位は質量%である。

【0060】

〔表5〕

（成分A）	配合量
シラン処理微粒子酸化チタン	1
シリコーン処理微粒子酸化亜鉛	14
分岐状4量体シリコーン	20
（成分B）	
POE（20モル）ソルビタンイソステアレート	1
トリフルオロプロピル・ポリオキシエチレン共変性シリコーン	

21	22
(HLB=4.7)	3
高重合ジメチルシリコーンガム	
(環状5量体シリコーン50質量%溶液)	2
トリメチルシロキシケイ酸(環状5量体シリコーン50質量%溶液)	2
分岐状4量体シリコーン(揮発性シリコーン)	10
トリフルオロプロピル変性ジメチコノール(50cs)	2.5
トリフルオロプロピル変性ジメチコノール(1000cs)	0.5
パラメトキシケイ皮酸オクチル	8
エチルアルコール	5
(成分C)	
クランベリーエキス	1
精製水	残部
香料・防腐剤	適量

【0061】成分Aをビーズミルを用いて微粉碎した。ついで成分Bを混合し、微粉碎した成分Aに加えよく混合した。ついで成分Cを加え、よく混合した後、ステンレスボールと共に遮光樹脂ボトルに充填して製品を得た。

*【0062】比較例1

実施例1から滑水性を示す化合物を除き、表6の処方に基づいてサンスクリーン剤を得た。

【0063】

*

[表6]

(成分A)	配合量
シラン処理微粒子酸化チタン	1
シリコーン処理微粒子酸化亜鉛	14
分岐状4量体シリコーン	20
(成分B)	
POE(20モル)ソルビタンイソステアレート	1
ポリオキシエチレン変性シリコーン(HLB=5)	3
高重合ジメチルシリコーンガム(環状5量体シリコーン50質量%溶液)	2
分岐状4量体シリコーン(揮発性シリコーン)	10
パラメトキシケイ皮酸オクチル	8
エチルアルコール	5
(成分C)	
クランベリーエキス(皮膚引締め剤)	1
トリエチレングリコール	0.5
精製水	残部
香料・防腐剤	適量

【0064】成分Aをビーズミルを用いて微粉碎した。ついで成分Bを混合し、微粉碎した成分Aに加えよく混合した。ついで成分Cを加え、よく混合した後、ステンレスボールと共に遮光樹脂ボトルに充填して製品を得た。

【0065】比較例2

滑水性を示す化合物であるトリフルオロプロピル・ポリオキシエチレン共変性シリコーンのHLBを本発明の規定範囲外にした場合の比較例。比較例1のポリオキシエチレン変性シリコーン(HLB=5)の代わりに、トリフルオロプロピル・ポリオキシエチレン共変性シリコーン(HLB=11)を用いた他は全て比較例1と同様にして製品を得た。

【0066】比較例3

滑水性を示す化合物であるトリフルオロプロピル・ポリオキシエチレン共変性シリコーンのHLBを本発明の規定範囲外にした場合の比較例。比較例1のポリオキシエチレン変性シリコーン(HLB=5)の代わりに、トリフルオロプロピル・ポリオキシエチレン共変性シリコーン(HLB=1)を用いた他は全て比較例1と同様にして製品を得た。

【0067】表7にガラス板を用いた滑水性の評価結果を示す。また表8に実使用時の耐水性の評価結果を示す。

【0068】

[表7]

滑水性の有無

実施例1	あり
比較例1	なし
比較例2	なし
比較例3	なし

【0069】

[表8]

耐水性評価結果

実施例1	42
比較例1	35
比較例2	16
比較例3	38

【0070】表7の結果より、本発明の実施例1は滑水性を示すことが判る。また、表8の結果より、本発明の実施例1は比較例1～3と比べて実使用時の耐水性に優れていることが判る。比較例1は実施例から滑水性を示す素材を除いた例であるが、実使用時の耐水性は低下し、比較例2、3は滑水性を示す素材であるトリフルオロプロピル・ポリオキシエチレン共変性シリコーンのH*

[表9]

成分

(成分A)

FPD-6131	1
デガメチルシクロペンタシロキサン	34
分岐状4量体メチルシロキサン	5
オクチルシリル化微粒子酸化チタン・50質量%デカメチルシクロペンタシロキサン分散液	8
シリコーン処理微粒子酸化亜鉛	15
メチルフェニルポリシロキサン	4
フッ素化シリコーン樹脂・50質量%デカメチルシクロペンタシロキサン溶液	2
シリコーンガム	0.1
シリコーンエラストマー球状粉体粉砕物	0.1
モノイソステアリン酸ソルビタン	1
(成分B)	
エチルアルコール	5
パラメトキシケイ皮酸オクチル	10
1,3-ブチレンジグリコール	3
アセロラエキス	0.1
防腐剤	適量
精製水	残量

【0073】成分A、成分Bをそれぞれ混合した。両者をよく混合した後、ステンレスボールを入れた遮光樹脂ボトルに充填して製品を得た。

【0074】比較例4

シリカ・アルミナ処理微粒子酸化チタンおよびシリコーン処理微粒子酸化亜鉛を配合した市販の高耐久性サンス

*LBを規定範囲外にした場合の例であるが、いずれも耐水性が低下した。尚、比較例1と比較例3は実施例1ほどの性能ではないものの耐水性に優れていた。すなわち、滑水性という特性を製剤に与えることでより耐水性が高い製剤を得ることができた。

【0071】実施例2

オクチルシリル化微粒子酸化チタン（オクチルシラン10質量%処理シリカ・アルミナ処理微粒子酸化チタン。平均粒子径17nm）、シリコーン処理微粒子酸化亜鉛（メチルヒドロジェンポリシロキサン3質量%処理・シリカ処理微粒子酸化亜鉛。平均粒子径45nm）、パーフルオロアルキル・ポリオキシアルキレン共変性オルガノポリシロキサン（滑水性材料・FPD-6131 HLB5、3、信越化学工業製）、分岐状4量体メチルシロキサン（揮発性シリコーン）、シリコーンエラストマー球状粉体（東レダウコーニングシリコーン社製トレフィルE-508）粉砕物を用いて表9の処方と製造方法に基づいて化粧下地兼用サンスクリーン剤を得た。

尚、単位は質量%である。

10 【0072】

クリーン剤（SPF値>110）を以て比較例とした。

【0075】実施例3

微粒子金属酸化物としてメチルヒドロジェンポリシロキサン3質量%にて被覆・加熱処理したシリカ処理微粒子酸化亜鉛（平均一次粒子径30nm）と、オクチルト

25

リエトキシシラン処理をしたシリカ・アルミナ処理微粒子酸化チタン（平均一次粒子径17nm）と、フッ素化率10%のトリフルオロプロピル化ジメチコノールを用*

〔表10〕

（成分A）

シラン処理微粒子酸化チタン

シリコーン処理微粒子酸化亜鉛

分岐状4量体シリコーン

（成分B）

POE（20モル）ソルビタンイソステアレート

トリフルオロプロピル・ポリオキシエチレン共変性シリコーン

（HLB=4.7）

高重合ジメチルシリコーンガム（環状5量体シリコーン50質量%溶液）

トリメチルシロキシケイ酸（環状5量体シリコーン50質量%溶液）

分岐状4量体シリコーン（揮発性シリコーン）

トリフルオロプロピル化ジメチコノール（50cs）

トリフルオロプロピル化ジメチコノール（1000cs）

パラメトキシケイ皮酸オクチル

エチルアルコール

（成分C）

クランベリーエキス

精製水

香料・防腐剤

配合量

1

14

20

1

3

2

2

10

2.5

0.5

8

5

1

残部

適量

【0077】成分Aをビーズミルを用いて微粉碎した。ついで成分Bを混合し、微粉碎した成分Aに加えよく混合した。ついで成分Cを加え、よく混合した後、ステンレスボールと共に遮光樹脂ボトルに充填して製品を得た。

※

※【0078】比較例5

実施例3から滑水性を示す化合物を除き、表11の処方に基づいてサンスクリーン剤を得た。

【0079】

〔表11〕

成分

（成分A）

シラン処理微粒子酸化チタン

シリコーン処理微粒子酸化亜鉛

分岐状4量体シリコーン

（成分B）

POE（20モル）ソルビタンイソステアレート

ポリオキシエチレン変性シリコーン（HLB=5）

高重合ジメチルシリコーンガム（環状5量体シリコーン50質量%溶液）

分岐状4量体シリコーン（揮発性シリコーン）

パラメトキシケイ皮酸オクチル

エチルアルコール

（成分C）

クランベリーエキス（皮膚引締め剤）

トリエチレングリコール

精製水

香料・防腐剤

配合量

1

14

20

1

3

2

10

8

5

1

0.5

残部

適量

【0080】成分Aをビーズミルを用いて微粉碎した。ついで成分Bを混合し、微粉碎した成分Aに加えよく混合した。ついで成分Cを加え、よく混合した後、ステンレスボールと共に遮光樹脂ボトルに充填して製品を得

た。

【0081】比較例6

滑水性を示す化合物であるトリフルオロプロピル・ポリオキシエチレン共変性シリコーンのHLBを本発明の規

定範囲外にした場合の比較例。比較例5のポリオキシエチレン変性シリコーン（HLB=5）の代わりに、トリフルオロプロピル・ポリオキシエチレン共変性シリコーン（HLB=11）を用いた他は全て比較例5と同様にして製品を得た。

【0082】比較例7

滑水性を示す化合物であるトリフルオロプロピル・ポリオキシエチレン共変性シリコーンのHLBを本発明の規定範囲外にした場合の比較例。比較例5のポリオキシエチレン変性シリコーン（HLB=5）の代わりに、より耐水性に優れることが知られているトリフルオロプロピル・ポリオキシエチレン共変性シリコーン（HLB=1）を用いた他は全て比較例5と同様にして製品を得た。

【0083】〔塗膜表面の凹凸の確認結果〕表12に前記の方法による凸部の分析を行なった結果を示す。図1～図4に分析データの例を示すが、図1は実施例2の水流を与える前の塗膜を分析した結果を、図2は実施例2の水流を与えた後の分析結果を、図3は比較例4の水流を与える前の塗膜を分析した結果を、図4は比較例4の - 20

【0084】

〔表12〕

0. 2 μ m以上の凸部の平均数

実施例2	3個以上
比較例4	3個未満
実施例3	3個以上
比較例5	3個未満
比較例6	3個未満
比較例7	3個未満

30

【0085】表13にガラス板を用いた滑水性の評価結果*

〔表14〕

耐水性評価結果 水が肌から容易に流れ落ちる

実施例2	50	50
比較例4	37	10
実施例3	42	50
比較例5	35	10
比較例6	16	10
比較例7	38	10

【0088】表12と図1～4の結果から、本発明の実施例2、3は比較例4～7と比べて大変凸部が発達していることが判る。一方、表13の結果から、滑水性が得られる場合は凸部が発達している時に見られることから、撥水性の凸部とその空隙に存在する空気の影響により滑水性が得られていることが予想される。また、表14の結果より、本発明の実施例2、3は比較例4～7と比べて実用上、従来の耐久性向上型製剤と比べてもさらに優れた耐久性を示していたことから、滑水性を示す製

50

* 果を示す。また表14に実使用時の耐久性と滑水性の評価結果を示す。

【0086】

〔表13〕

滑水性の有無

実施例2	あり
比較例4	なし
実施例3	あり
比較例5	なし
比較例6	なし
比較例7	なし

【0087】

剤がより優れた耐久性を持っていることが判る。また、実施例2は特に実用試験時に水が肌から流れ落ちる現象が水浴を含めた運動下に長時間（6時間）継続し、試験した全パネラーが日焼けを起こさなかったばかりでなく、滑水性も失わなかったことが確認された。これにより、タオルなどで強くふき取りをしたり、ボディボードのように強い摩擦が生じる運動をしなくても、通常の水浴などの活動では一日塗り直しをしなくてもサンバーンを生じないレベルの耐久性を持つ製剤が得られることが

判った。また、本製剤は化粧下地料に用いた場合も化粧崩れを促進することではなく、通常の化粧下地として有効であった。

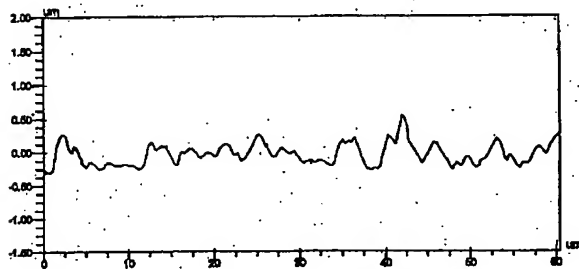
【0089】

【発明の効果】以上のことから、本発明は、滑水性を有し、耐久性に優れることを特徴とする化粧料が得られることは明らかである。

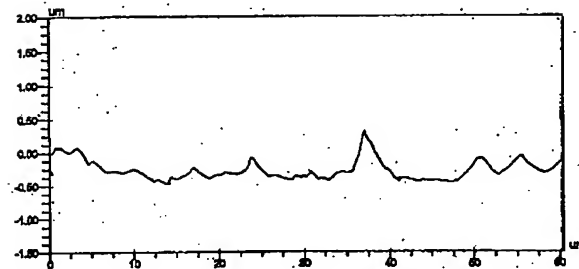
【図面の簡単な説明】

【図1】実施例2の水流を与える前の塗膜表面を非接触三次元微小表面形状測定システムで分析した凹凸を示す*10

【図1】



【図3】



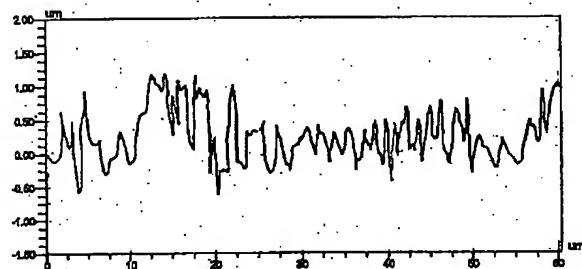
*図である。

【図2】実施例2の水流を与えた後の塗膜表面を非接触三次元微小表面形状測定システムで分析した凹凸を示す図である。

【図3】比較例4の水流を与える前の塗膜表面を非接触三次元微小表面形状測定システムで分析した凹凸を示す図である。

【図4】比較例4の水流を与えた後の塗膜表面を非接触三次元微小表面形状測定システムで分析した凹凸を示す図である。

【図2】



【図4】

